

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 0 7 4 1 5

(43) 公開日 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 8 月 8 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C22C 38/00

38/08

H01J 29/07

識別記号

302

庁内整理番号

R

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 1 4 9 5 8

(22) 出願日 平成 6 年 ( 1 9 9 4 ) 1 月 1 4 日

(71) 出願人 5 9 2 2 5 8 0 6 3

日鉱金属株式会社

東京都港区虎ノ門 2 丁目 1 0 番 1 号

(72) 発明者 小野 俊之

神奈川県高座郡寒川町倉見三番地日鉱金属  
株式会社倉見工場内

(72) 発明者 森 正澄

神奈川県高座郡寒川町倉見三番地日鉱金属  
株式会社倉見工場内

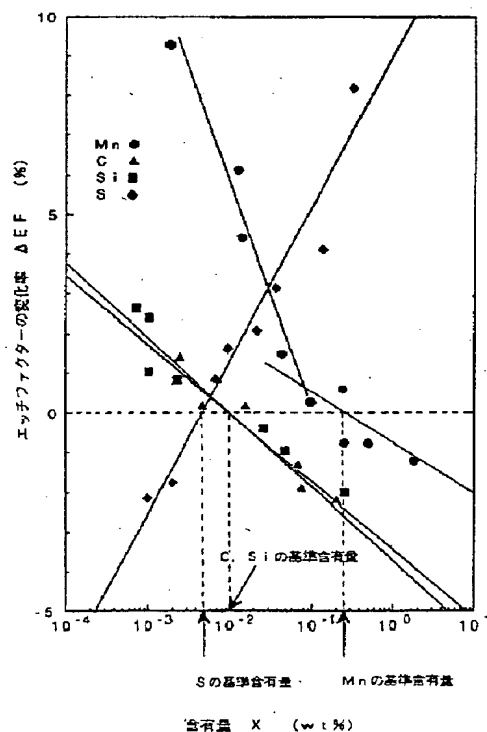
(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 Fe - Ni 系合金シャドウマスク用素材

(57) 【要約】

【目的】 エッチング穿孔性を大幅に改善し得る Fe - Ni 系合金シャドウマスク用素材の開発。

【構成】 Ni : 30 ~ 50 wt %、残部が Mn と Fe および不可避免の不純物からなる Fe - Ni 系合金シャドウマスク用素材において、Mn : 0.05 wt % 以下そして S : 0.005 wt % 以下に規制し、かつ Mn 含有量を S 含有量の 5 倍以上としたことを特徴とする。好ましくは、不可避免の不純物のうち C : 0.01 wt % 以下、そして Si : 0.01 wt % 以下とし、JIS G 0555 に規定される方法で測定した酸化物系介在物の断面清浄度が 0.005 % 以下とする。図 1 は 0.05 wt % の Mn 含有量を境にエッチファクターの増加率が大幅に変化することを示す。Mn 含有量を S 含有量の 5 倍以上とすることにより、割れの発生なく所望の厚さまで加工が可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Ni: 30~50wt% を含有し、残部が Mn と Fe および不可避的不純物からなる Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材において、Mn を 0.05% 以下そして不可避的不純物において S: 0.005wt% 以下に規制し、かつ Mn 含有量を S 含有量の 5 倍以上としたことを特徴とする Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材。

【請求項 2】 不可避的不純物において、C: 0.01wt% 以下そして Si: 0.01wt% 以下であることを特徴とする請求項 1 の Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材。

【請求項 3】 JIS G 0555 に規定される方法で測定した酸化物系介在物の断面清浄度が 0.05% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 2 の Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カラーテレビブラウン管に用いられる Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材に関するものであり、特にエッチング穿孔性に優れる Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 カラーテレビジョン受像管には色選別用電極としてシャドウマスクが使用されている。このシャドウマスク用材料として、最近では低熱膨張特性を有する 30~50wt% Ni を含有する Fe-Ni 系合金、特に Fe-36wt% Ni 系合金が使用されることが多くなっている。これは、Fe-Ni 系合金の場合、従来用いられていた低炭素アルミキルド鋼に比べて、電子ビームがシャドウマスクの開孔部以外の表面に射突することによるシャドウマスクの温度上昇にともなう熱膨張が小さいため、色純度の低下が小さいためである。

【0003】 しかしながら、この Fe-36wt% Ni 系合金に代表される Fe-Ni 系合金は、低炭素アルミキルド鋼に比べてエッチング穿孔性に劣るということが問題となっている。特に、シャドウマスクの開孔部が高精細化するほど、シャドウマスクの板厚方向のエッチング速度と圧延面に平行なエッチング速度の比を表すエッチファクターと呼ばれる値の大きな素材が必要となり、エッチング穿孔性の一層良好な素材の開発が望まれている。なお、上述のエッチファクター EF は、図 3 に示されるように、 $EF = d / SE$  で定義される。ここで d はエッチング深さでありそして SE はサイドエッチ量で、実際に形成されたエッチング加工孔径を R としてレジスト開口径を r とすると、 $(R - r) / 2$  で表され、レジスト開口縁辺を超え板面方向に余剰にエッチングされた量を表す。

【0004】 これに対して、従来から非金属介在物や微量不純物の低減によってエッチング穿孔性を改善する方

法が提案されているが、エッチング穿孔性の向上は十分に満足できるものではなかった。また、特公平 2-9654 号や特開平 5-140698 号などでは、強加工を施し、圧延面への {100} 結晶面の集合度を高めることでエッチング穿孔性の改善を図っているが、エッチング面の荒れやスジ模様の原因となるうえに、エッチング加工孔の形状が真円度を失ってしまうといった弊害が生じていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 シャドウマスクの高精細化に充分対応しうる高品質なシャドウマスク素材の提供が要望されている。本発明の課題は、上述した弊害を生じることなく、これまでの Fe-36wt% Ni 系合金に代表される Fe-Ni 系合金のエッチング穿孔性を高精細化に充分対応しうるまでに大幅に改善し得るシャドウマスク用素材を開発することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の実情に鑑み種々の検討を重ねた結果、Mn 含有量 = 0.05wt% を境にエッチファクターへの Mn の影響度が大きく変化することを見いだしたことを基礎とするものである。詳しくは、Mn は、エッチング穿孔性を妨げることが周知である C、Si と同様に、含有量が増えるとエッチング穿孔性を悪化する傾向にある。これらの含有量の対数とエッチファクターとの間には反比例関係があり、Mn 含有量が 0.05wt% 以上の領域では、C や Si と同様に Mn 含有量が 1 桁減少するとともに、エッチファクターは 1.5~2% 増加するだけである。しかしながら、Mn 含有量が 0.05wt% 以下の領域では、Mn 含有量が 1 桁低減したときのエッチファクターの増加率は 5% 以上にもなり、Mn 含有量が 0.05wt% 以上の領域におけるよりエッチファクターの増大率が大幅であることが判明した。Fe-36wt% Ni 系合金に代表される Fe-Ni 系合金の Mn の標準含有量はこれまで 0.2~0.3wt% であり、従ってエッチング穿孔性を大幅に改善するには Mn 含有量を 0.05wt% 以下に下げることが必要である。Mn は不可避的不純物として存在する S の熱間加工性を損なう等の悪影響を無害化するためにも添加されるが、Mn 量と S 量との関係を規制することによって、即ち Mn 含有量を S 含有量の 5 倍以上とすることにより、熱間加工性を損なうことなく所望の厚さまで加工が可能となることが見出された。

【0007】 以上の知見に基づいて、本発明は、Ni: 30~50wt% を含有し、残部が Mn と Fe および不可避的不純物からなる Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材において、Mn を 0.05% 以下そして不可避的不純物において S: 0.005wt% 以下に規制し、かつ Mn 含有量を S 含有量の 5 倍以上としたことを特徴とする Fe-Ni 系合金シャドウマスク用素材を提供する。また、不可避的不純物において、C: 0.01wt

%以下そしてSi: 0.01wt%以下とし、またJIS G 0555に規定される方法で測定した酸化物系介在物の断面清浄度が0.05%以下であることが好ましい。

【0008】

【作用】本発明のシャドウマスク用素材の特徴は、Sの含有量と併せてMnの含有量を限定し、さらにMn含有量とS含有量の関係を規定することでSに起因する熱間加工性等の問題を回避しつつエッチング穿孔性を高めたものである。更に、一層好ましい態様において、不可避的不純物において、C: 0.01wt%以下そしてSi: 0.01wt%以下としたものである。図1に、MnとS並びにCとSi各元素の含有量とエッチファクター変化率 $\Delta EF$ との関係を示す。図1では、Mnは0.25wt%の時のエッチファクターを基準とし、Sは0.005wt%の時のエッチファクターを基準とし、そしてCとSiは0.01wt%の時のエッチファクターを基準としている( $\Delta EF=0\%$ )。これら元素の含有量Xとエッチファクター変化率 $\Delta EF$ との間には、次の関係が成り立つ:

Mn: (0.05wt%以下の場合)

$$\Delta EF = -5.52 - 5.75 \times \log(X)$$

(0.05wt%以上の場合)

$$\Delta EF = -0.91 - 1.48 \times \log(X)$$

$$C: \Delta EF = -3.80 - 1.90 \times \log(X)$$

$$Si: \Delta EF = -3.48 - 1.74 \times \log(X)$$

$$S: \Delta EF = 8.71 + 3.79 \times \log(X)$$

図1において、C及びSiの場合は含有量Xとエッチファクター変化率 $\Delta EF$ とは一定の勾配の直線関係にあるが、Mnの場合には、0.05wt%を境として直線の勾配が急激に変化していることがわかる。即ち、Mn含有量が0.05wt%以上の領域では、CやSiと同様にMn含有量が1桁減少するとともに、エッチファクターは1.5~2%増加するだけである。しかしながら、Mn含有量が0.05wt%以下の領域では、Mn含有量が1桁低減したときのエッチファクターの増加率は5%以上にもなり、Mn含有量が0.05wt%以上の領域におけるよりエッチファクターの増大率が大幅に増大することがわかる。C: 0.01wt%以下そしてSi: 0.01wt%以下とすることにより、エッチファクターを一層改善することができる。

【0009】次に、図2に酸化物系介在物の断面清浄度とエッチファクター変化率 $\Delta EF$ との関係を示す。断面清浄度が0.05%のときのエッチファクターを基準としている( $\Delta EF=0\%$ )。断面清浄度Zとエッチファクター変化率 $\Delta EF$ との間には次の関係が成り立つ:

$$\Delta EF = -0.33 - 0.26 \times \log(Z)$$

酸化物系介在物の断面清浄度がエッチファクター変化率に及ぼす影響は、図1の元素の含有量がエッチファクター変化率に及ぼす影響に比べて1桁小さいことがわか

る。即ち、Mn含有量を0.05wt%から0.01wt%に低減したときと断面清浄度を0.05wt%から0.01wt%に低減したときのエッチファクター変化率を比較すると、Mn含有量の場合の方が20倍以上大きくなる。

【0010】30~50wt%Niを含有するFe-Ni系合金は高強度、適度の耐熱性、耐食性に加えて低熱膨張特性を有する。Niが30wt%未満の場合こうした優れた特性が十分に発現しない。また50wt%を超える場合には低熱膨張特性が失われまた高価となる。以下に、関与する各元素の限定理由について述べる:

(1) Mn: Mnは、0.05wt%以下において、少なければ少ないほどエッチファクターを著しく向上させることができる。しかしながら、不可避的不純物のSが存在するために、熱間加工性を損なわないようにするべくSを無害化するにはS含有量の5倍以上の量が必要である。このため、Mnの含有量は、 $5 \times S \text{ 含有量} \leq Mn \text{ 含有量} \leq 0.05wt\%$ にする。

(2) C: Cはエッチング穿孔性を阻害するために、少ないほど好ましいが、Cを工業的規模で大幅に低減させることは経済性の観点から困難である。よって、C含有量の上限を0.01wt%、好ましくは0.005wt%にする。

(3) Si: Siはエッチング穿孔性を阻害するために、少ないほど好ましいが、Siを工業的規模で大幅に低減させることは経済性の観点から困難である。よって、Si含有量の上限を0.01wt%、好ましくは0.005wt%にする。

(4) S: Sはその含有量が増えるにつれてエッチファクターを大きくする作用がある。しかしながら、熱間加工性を阻害するために、Mn等Sを無害化する元素がない場合は少ないほうが好ましい。ただし、Sを工業的規模で大幅に低減させることは経済性の観点から困難である。よって、S含有量の上限を0.005wt%にする。

(5) 酸化物系介在物: 酸化物系介在物はエッチング穿孔性を阻害するために、少ないほど好ましいが、上述の元素に比べてエッチファクター向上への寄与度は小さいために、その存在が実質的にエッチングの障害とならない程度まで減じれば良い。この上限をJIS G 0555に規定される測定方法で求めた断面清浄度で表すと0.05%になる。

【0011】次に製造方法について述べる。本発明は、Mn含有量を0.05wt%以下にするものであり、これはFe-Ni系合金を溶解する際のMnの添加量をS含有量の5倍以上の要件を満たしつつ0.05wt%になるように添加することで可能であり、真空溶解や大気溶解など周知の溶解方法で行うことができる。しかしながら、C、Si、Sを特定量以下にするために、溶解原料を厳選し、必要があれば脱酸や脱炭や脱硫処理を行う

ことが好ましい。また、酸化物系介在物の断面清浄度 (JIS G 0555 に規定される方法で測定) を 0.05% 以下とすることが好ましい。これも脱酸や脱炭や脱硫処理を充分に行うことにより得られる。エッチング穿孔性を阻害する C や Si や酸化物系介在物を所定割合以下に減じることにより一層良好なエッチング穿孔性が得られる。溶湯を造塊するのではなく連続鑄造しても良い。このようにして得られた鑄塊は、熱間脆性を起こすことなく鍛造や圧延が可能であり、焼鈍と冷間圧延 (100) 集積度 =

を繰り返すことで所望の厚さのシャドウマスク用素材を得ることができる。

【0012】最終冷間加工後の圧延面における {100} 結晶面の集積度を数式 1 で計算される値に基づいて、60~85% になるように中間加工度を調整することが好ましい。エッチング穿孔性の一層の改善を図ることができる。

【0013】

【数 1】

$$\sum_{2\theta=40^{\circ}}^{2\theta=120^{\circ}} \frac{\frac{I_m(200)}{I_r(200)}}{\frac{I_m(111)}{I_r(111)} + \frac{I_m(200)}{I_r(200)} + \frac{I_m(220)}{I_r(220)} + \frac{I_m(311)}{I_r(311)}} \times 100$$

$I_m(hkl)$  : シャドウマスク用素材の回折強度

$I_r(hkl)$  : 粉末 (ランダム) の回折強度比 (JCPDS 23-297)

【0014】このように、本発明によれば、Fe-Ni 系合金の S 及び Mn の含有量をそれぞれ特定量以下に限定しかつ Mn 含有量と S 含有量との関係を規定することではじめてエッチング時のエッチング穿孔性、特にエッチファクターを大幅に向上したシャドウマスク用素材を製造することができるのである。なお、C と Si の含有量及び/或いは断面清浄度を減じることにより一層良好なエッチング穿孔性が得られる。

【0015】

【実施例】以下に、実施例と比較例とを示す。試料 No. 1~8 は本発明の要件を満たす実施例でありそして試料 No. 9~18 は比較例である。比較例のうち、試料 No. 9~10 は Mn 含有量は少ないが、Mn 含有量が S 含有量の 5 倍未満のものであり、試料 No. 11~15 の Mn 含有量が 0.05 wt% を超えるものであり、試料 No. 16~17 の C と Si のいずれかの含有量が 0.01 wt% を超えるものであり、そして試料 No. 18 は S 含有量が 0.005 wt% を超えるもので

ある。

【0016】真空溶解法で Fe-36 wt% Ni 合金の Mn、C、S、Si の含有量および酸化物系介在物の断面清浄度を調整した鑄塊を得た。次に鍛造圧延し、冷間圧延と焼鈍を繰り返して 0.15 mm 厚さの合金帯を製造した。この時最終冷間加工後の圧延面における {100} 結晶面の集積度を数式 1 で表される値で、60~85% になるように中間加工度を調整した。これらの合金帯のエッチング穿孔性を比較するために、周知のフォトリソグラフィー技術を用いて、合金帯の片側の表面に直径が 80  $\mu$ m の真円上の開口部を多数有するレジストマスクを形成し、塩化第 2 鉄溶液をスプレー状に吹き付けて図 3 に示すサイドエッチ量が 15  $\mu$ m になった時のエッチファクターを調査した。また、熱間加工性として熱間加工時の割れの発生を評価した。実施例及び比較例におけるこれら結果をまとめて表 1 に示す。

【0017】

【表 1】

表 1

試料 No.	Mn含有量 wt%	C含有量 wt%	Si含有量 wt%	S含有量 wt%	酸化物系介在物 断面清浄度%	Mn含有量 S含有量	エッチファクター	熱間加工時の 割れの発生	備 考
1	0.005	0.002	0.001	0.001	0.008	5	2.61	無	本発明法
2	0.015	0.003	0.003	0.003	0.006	5	2.54	無	
3	0.02	0.002	0.002	0.003	0.002	6.7	2.53	無	
4	0.03	0.003	0.003	0.003	0.009	10	2.49	無	
5	0.03	0.003	0.004	0.002	0.01	15	2.51	無	
6	0.04	0.005	0.004	0.005	0.038	8	2.49	無	
7	0.02	0.007	0.002	0.004	0.012	5	2.51	無	
8	0.03	0.004	0.008	0.005	0.009	6	2.48	無	
9	0.005	0.003	0.002	0.002	0.012	2.5	2.58	有	比較法
10	0.004	0.002	0.001	0.003	0.008	1.3	2.63	有	
11	0.07	0.005	0.002	0.003	0.032	23.3	2.39	無	
12	0.1	0.003	0.002	0.005	0.021	20	2.38	無	
13	0.25	0.004	0.002	0.004	0.018	62.5	2.38	無	
14	0.8	0.004	0.001	0.002	0.008	400	2.33	無	
15	2	0.005	0.003	0.005	0.013	400	2.31	無	
16	0.05	0.015	0.003	0.003	0.019	16.7	2.42	無	
17	0.03	0.004	0.015	0.004	0.018	7.5	2.46	無	
18	0.05	0.002	0.003	0.02	0.008	2.5	2.54	有	

【0018】表1の結果から、本発明の試料No. 1～8のMn含有量が0.05wt%以下のものは、試料No. 11～13のMn含有量が0.05wt%を超えるものに比べてエッチファクターは0.1以上大きくなっていることがわかる。試料No. 9～10はMn含有量は少ないが、Mn含有量がS含有量の5倍未満であるために、熱間加工時の割れを生じている。さらに、試料No. 16～18のC、Si、Sのいずれかを特定量を超えて含有するもののエッチファクターの低下がほとんど無いことから、Mn含有量を低減することによってはじめてエッチファクターを大幅に向上できることがわかる。ここで、S含有量を多くするとエッチファクターは大きくなるが、熱間加工性の悪化とエッチング加工孔の形状不良を生じるためにシャドウマスク用素材として不適である。また、Mn含有量がS含有量の5倍以上にすることで熱間加工時の割れを生じることなく、0.15mm厚さまで加工することができる。

【0019】

【発明の効果】以上に述べた如く、本発明によれば、Fe-Ni系合金シャドウマスク用素材において、Mn並びにSを所定の値以下に限定しかつMn含有量とS含有量との関係を規定し、更に望ましくはCとSiの含有量

及び/または酸化物系介在物の断面清浄度を所定の値以下に限定することで、エッチング穿孔性に優れたシャドウマスク用素材を提供することを可能とした。これにより、シャドウマスクの高精細化に充分対応する高品質なシャドウマスク素材の提供が可能となり、その工業的意義は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】C、Si、S並びにMn各元素の含有量Xとエッチファクターの変化率 $\Delta EF$ との関係を示すグラフである。

【図2】酸化物系介在物の断面清浄度Zとエッチファクター変化率 $\Delta EF$ との関係を示すグラフである。

【図3】エッチファクター $EF = d / SE$ （d：エッチング深さ、SE：サイドエッチ量）の定義またエッチング加工孔径Rとレジスト開口径rとの関係を説明する説明図である。

【符号の説明】

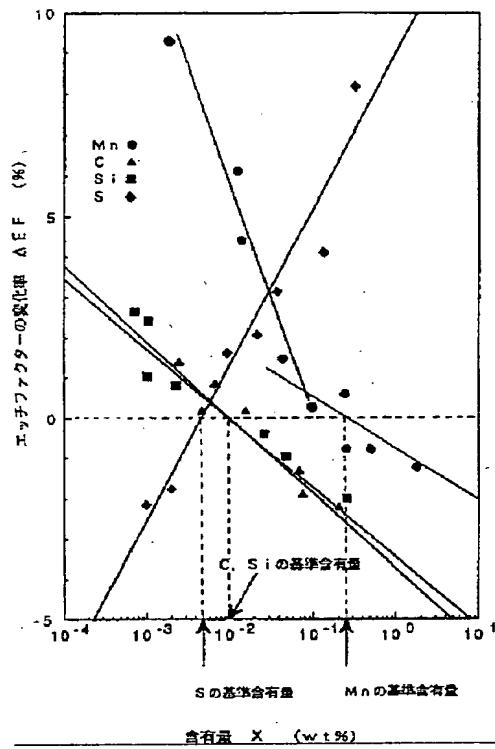
d：エッチング深さ、

SE：サイドエッチ量

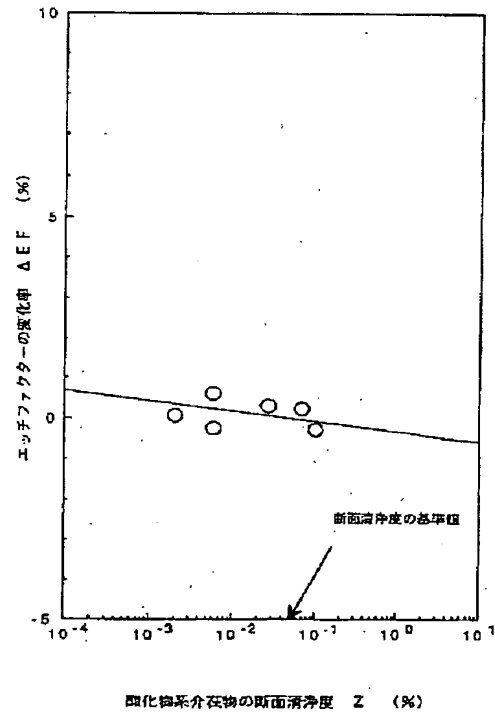
R：エッチング加工孔径

r：レジスト開口径

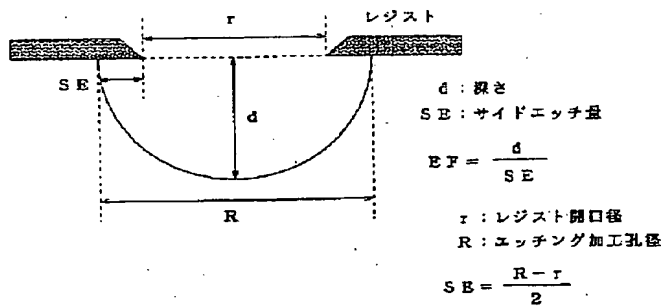
【図1】



【図2】



【図3】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-207415

(43)Date of publication of application : 08.08.1995

---

(51)Int.Cl.

C22C 38/00

C22C 38/08

H01J 29/07

---

(21)Application number : 06-014958

(71)Applicant : NIKKO KINZOKU KK

(22)Date of filing : 14.01.1994

(72)Inventor : ONO TOSHIYUKI  
MORI MASAZUMI

---

(54) BASE STOCK FOR FE-NI ALLOY SHADOW MASK

(57)Abstract:

PURPOSE: To develop base stock for a Fe-Ni alloy shadow mask of which the punching property by etching can be largely improved.

CONSTITUTION: This base stock for a Fe-Ni alloy shadow mask consists of 30-50wt.% Ni and the balance Mn, Fe and inevitable impurities. In this material, amts. of Mn and S are specified to  $\leq 0.05\text{wt.}\%$  and  $\leq 0.005\text{wt.}\%$ , respectively, and the amt. of Mn is  $\geq 5$  times as much as the amt. of S. It is preferable that among the inevitable impurities, C and Si each is included by  $\leq 0.01\text{wt.}\%$ . The cross-sectional cleanliness concerning to oxide inclusions measured by the method specified by JIS G 0555 is specified to  $\leq 0.005\%$ . The Figure indicates that the increasing rate of the etch factor largely changes from the line of 0.05wt.% Mn content. By specifying the amt. of Mn to  $\geq 5$  times as the amt. of S, the obtd. base stock can be processed to desired thickness without cracks.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3151100

[Date of registration] 19.01.2001

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] nickel: The material for Fe-nickel system alloy shadow masks characterized by having contained 30 - 50wt%, and having regulated Mn less than [ S:0.005wt% ] in 0.05% or less and the unescapable impurity in the material for Fe-nickel system alloy shadow masks which the remainder becomes from Mn, Fe, and an unescapable impurity, and making Mn content into 5 or more times of S content.

[Claim 2] The material for Fe-nickel system alloy shadow masks of the claim 1 characterized by being less than [ C:0.01wt% ] and less than [ Si:0.01wt% ] in an unescapable impurity.

[Claim 3] JIS G Material for Fe-nickel system alloy shadow masks of the claim 1 characterized by the cross-section cleanliness of the oxide system inclusion measured by the method specified to 0555 being 0.05% or less, or a claim 2.

---

[Translation done.]

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the material for Fe-nickel system alloy shadow masks which is especially excellent in etching punching nature about the material for Fe-nickel system alloy shadow masks used for the color-television Braun tube.

[0002]

[Description of the Prior Art] The shadow mask is used for the color-television picture tube as an electrode for color sorting. Recently, the Fe-nickel system alloy containing 30-50wt%nickel which has a low-fever expansion property, especially the Fe-36wt%nickel system alloy are used more often as this charge of shadow mask material. Since this has a small thermal expansion accompanying the temperature rise of the shadow mask by bombardment [ an electron beam / front faces other than the aperture of a shadow mask ] compared with the low carbon aluminum killed steel used conventionally in the case of a Fe-nickel system alloy, it is because the fall of color purity is small.

[0003] However, it poses a problem that the Fe-nickel system alloy represented by this Fe-36wt%nickel system alloy is inferior to etching punching nature compared with a low carbon aluminum killed steel. A material with the big value called etch factor showing the ratio of an etch rate parallel to the etch rate and rolling side of the direction of board thickness of a shadow mask is needed, and development of the much more good material of etching punching nature is desired, so that the aperture of a shadow mask makes it highly minute especially. In addition, the above-mentioned etch factor EF is defined by  $EF=d/SE$  as shown in drawing 3.  $d$  is the etching depth here, when  $R$  and the diameter of resist opening are set to  $r$  for the etching processing aperture which  $SE$  is the amount of side etch and was actually formed, it is expressed with  $(R-r)/2$ , and the amount in which the resist opening border was exceeded and the surplus \*\*\*\*\*ed in the direction of a plate surface is expressed.

[0004] On the other hand, although the method of improving etching punching nature by reduction of a nonmetallic inclusion or a minute amount impurity from the former was proposed, the improvement in etching punching nature was not what can fully be satisfied. moreover, in becoming the dry area of an etching side, and the cause of a stripe pattern, although the improvement of etching punching nature is aimed at at

JP,2-9654,B or JP,5-140698,A by giving strong processing and raising the degree of set of the {100} crystal faces to a rolling side -- etching processing -- the evil in which the configuration of a hole will lose roundness had arisen

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Offer of the quality shadow mask material which can respond to highly minute-ization of a shadow mask enough is demanded. The technical problem of this invention is developing the material for shadow masks which can improve sharply the etching punching nature of the Fe-nickel system alloy represented by the old Fe-36wt%nickel system alloy by the time it can respond to highly minute-ization enough, without producing the evil mentioned above.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention is based on having found out that the degree of influence of Mn to an etch factor changed a lot bordering on Mn content =0.05wt% as a result of repeating various examination in view of the above-mentioned actual condition. In detail, like C and Si that whose etching punching nature is barred it is common knowledge, Mn is in the inclination which gets worse etching punching nature, when a content increases. An inverse proportion relation between the logarithm of these contents and an etch factor is, and while Mn content decreases by 1 figure like [ Mn content / in the field beyond 0.05wt% ] C or Si, an etch factor only increases 1.5 to 2%. However, it became clear that the rate of increase of an etch factor when Mn content decreases [ Mn content ] by 1 figure in the field not more than 0.05wt% has the large rate of increase of an etch factor rather than it becomes 5% or more and Mn content can set to the field beyond 0.05wt%. The standard content of Mn of the Fe-nickel system alloy represented by the Fe-36wt%nickel system alloy is 0.2 ~ 0.3wt% until now, therefore needs to lower Mn content to improving etching punching nature sharply less than [ 0.05wt% ]. Although it was added in order for Mn to make harmless a bad influence, such as spoiling the hot-working nature of S which exists as an unescapable impurity, the bird clapper was found out regulating the relation between the amount of Mn, and the amount of S, i.e., by making Mn content into 5 or more times of S content, without spoiling hot-working nature as processing is possible to desired thickness.

[0007] Based on the above knowledge, the material for Fe-nickel system alloy shadow masks characterized by for this invention having contained nickel:30 ~ 50wt%, and having regulated Mn less than [ S:0.005wt% ] in 0.05% or less and the unescapable impurity in the material for Fe-nickel system alloy shadow masks which the remainder becomes from Mn, Fe, and an unescapable impurity, and making Mn content 5 or more times of S content is offered. Moreover, in an unescapable impurity, it considers as less

than [ C:0.01wt% ] and less than [ Si:0.01wt% ], and is JIS. G It is desirable that the cross-section cleanliness of the oxide system inclusion measured by the method specified to 0555 is 0.05% or less.

[0008]

[Function] The feature of the material for shadow masks of this invention is combined with the content of S, limits the content of Mn, and it raises etching punching nature, avoiding problems, such as hot-working nature which originates in S by specifying the relation between Mn content and S content further. Furthermore, in a much more desirable mode, you may be less than [ C:0.01wt% ] and less than [ Si:0.01wt% ] in an unescapable impurity. The relation between Mn, S and C, the content of Si each element, and etch-factor rate-of-change  $\Delta EF$  is shown in drawing 1. In drawing 1, S is based on the etch factor at the time of 0.01wt(s)% for C and Si by Mn on the basis of the etch factor at the time of 0.005wt(s)% on the basis of the etch factor at the time of 0.25wt(s)% ( $\Delta EF=0\%$ ). :Mn of which the next relation consists between the content X of these elements, and etch-factor rate-of-change  $\Delta EF$  : (when it is less than [ 0.05wt% ])

$$\Delta EF = -5.52 - 5.75 \times \log(X)$$

(in the case of beyond 0.05wt%)

$$\Delta EF = -0.91 - 1.48 \times \log(X)$$

$$C : \Delta EF = -3.80 - 1.90 \times \log(X)$$

$$Si : \Delta EF = -3.48 - 1.74 \times \log(X)$$

$$S : \Delta EF = 8.71 + 3.79 \times \log(X)$$

In drawing 1, although it has the straight-line relation of inclination with fixed Content X and etch-factor rate-of-change  $\Delta EF$ , as for the case of C and Si, in the case of Mn, it turns out that linear inclination is changing rapidly bordering on 0.05wt%. That is, while Mn content decreases by 1 figure like [ Mn content / in the field beyond 0.05wt% ] C or Si, an etch factor only increases 1.5 to 2%. However, it turns out that the rate of increase of an etch factor when Mn content decreases [ Mn content ] by 1 figure in the field not more than 0.05wt% becomes 5% or more, and the rate of increase of an etch factor increases sharply rather than Mn content can set to the field beyond 0.05wt%. C: By considering as less than [ 0.01wt% ] and less than [ Si:0.01wt% ], an etch factor is further improvable.

[0009] Next, the relation between the cross-section cleanliness of oxide system inclusion and etch-factor rate-of-change  $\Delta EF$  is shown in drawing 2. It is based on the etch factor in case cross-section cleanliness is 0.05% ( $\Delta EF=0\%$ ). : of which the next relation consists between the cross-section cleanliness Z and etch-factor rate-of-change  $\Delta EF$  :  $\Delta EF = -0.33 - 0.26 \times \log(Z)$

Compared with the influence the content of the element of drawing 1 affects etch-factor rate of change, it turns out that the influence the cross-section cleanliness of oxide system inclusion affects etch-factor rate of change is small 1 figure. That is, if the etch-factor rate of change when reducing the time of reducing Mn content from 0.05wt(s)% to 0.01wt(s)% and cross-section cleanliness from 0.05wt(s)% to 0.01wt(s)% is compared, the direction in the case of Mn content will become large 20 or more times.

[0010] In addition to high intensity, moderate thermal resistance, and corrosion resistance, the Fe-nickel system alloy containing 30-50wt%nickel has a low-fever expansion property. When nickel is less than [ 30wt% ], such an outstanding property is not fully discovered. Moreover, in exceeding 50wt(s)%, a low-fever expansion property is lost and it becomes expensive again. In less than [ 0.05wt% ], the more there is little :(1) Mn:Mn which explains the reason for limitation of each element for participating in below, the more it can raise an etch factor remarkably. However, the amount of 5 times or more of S content is [ to make it not spoil hot-working nature ] required, since S of an unescapable impurity exists to make S harmless. For this reason, the content of Mn is made  $5 \times S \text{ content} \leq \text{Mn content} \leq 0.05\text{wt}\%$ .

(2) Although little C:C is so desirable that there is in order to check etching punching nature, it is difficult from a viewpoint of economical efficiency to reduce C sharply on a scale of industrial. therefore, the upper limit of C content -- 0.01wt(s)% -- it carries out to 0.005wt(s)% preferably

(3) Although little Si:Si is so desirable that there is in order to check etching punching nature, it is difficult from a viewpoint of economical efficiency to reduce Si sharply on a scale of industrial. therefore, the upper limit of Si content -- 0.01wt(s)% -- it carries out to 0.005wt(s)% preferably

(4) It has the operation which enlarges an etch factor as the content of S:S increases. However, the fewer one is desirable, when there is no element which makes S, such as Mn, harmless, in order to check hot-working nature. However, it is difficult from a viewpoint of economical efficiency to reduce S sharply on a scale of industrial. Therefore, the upper limit of S content is made 0.005wt(s)%.

(5) Oxide system inclusion : what is necessary is just to reduce the degree of contribution to the improvement in an etch factor to a grade with the existence substantially acting as [ grade ] the obstacle of etching, compared with an above-mentioned element, since it is small, although little oxide system inclusion is so desirable that there is in order to check etching punching nature. It is JIS about this upper limit. G It will become 0.05% if expressed with the cross-section cleanliness for which it asked by the measuring method specified to 0555.

[0011] Next, the manufacture method is described. this invention makes Mn content less than [ 0.05wt% ], and this is possible by adding the addition of Mn at the time of dissolving a Fe-nickel system alloy so that it may become 0.05wt(s)%, satisfying the requirements of 5 times or more of S content, and can be performed by the dissolution method of common knowledge, such as vacuum melting and the air dissolution. However, if a dissolution raw material is selected carefully and there is need in order to make C, Si, and S below into the amount of specification, it is desirable to perform deoxidation, decarbonization, and desulfurization processing. Moreover, it is desirable to make into 0.05% or less cross-section cleanliness (for it to measure by the method specified to JIS G 0555) of oxide system inclusion. It is obtained when this also fully performs deoxidation, decarbonization, and desulfurization processing. Much more good etching punching nature is obtained by reducing C, Si, and oxide system inclusion which check etching punching nature below in predetermined proportion. Ingot making of the molten metal may carry out continuous casting rather than it may be carried out. Thus, it can forge, or the obtained ingot can be rolled out, without starting hot shortness, and the material for shadow masks of desired thickness can be obtained by repeating annealing and cold rolling.

[0012] It is desirable to adjust the degree of preforming so that it may become 60 - 85% based on the value calculated with a formula 1 about the degree of integration of the {100} crystal faces in the rolling side after the last cold working. Much more improvement of etching punching nature can be aimed at.

[0013]

[Equation 1]

[0014] Thus, according to this invention, the material for shadow masks which improved sharply the etching punching nature at the time of etching, especially the etch

factor for the first time can be manufactured by limiting the content of S and Mn of a Fe-nickel system alloy to below the amount of specification, respectively, and specifying the relation between Mn content and S content. In addition, much more good etching punching nature is obtained by reducing the content of C and Si and/, or cross-section cleanliness.

[0015]

[Example] Below, an example and the example of comparison are shown. Sample No.1-8 are an example with which the requirements for this invention are filled, and sample No.9-18 are an example of comparison. Although sample No.9-10 have few Mn contents among the examples of comparison, Mn content is a less than 5 times [ of S content ] thing, Mn content of sample No.11-15 exceeds 0.05wt(s)%, one content of C and Si of sample No.16-17 exceeds 0.01wt(s)%, and, as for sample No.18, S content exceeds 0.005wt(s)%.

[0016] The ingot which adjusted the content of Mn, C, S, and Si of a Fe-36wt%nickel alloy and the cross-section cleanliness of oxide system inclusion by the vacuum melting process was obtained. Next, forging rolling was carried out, cold rolling and annealing were repeated, and the alloy band of 0.15mm thickness was manufactured. At this time, with the value expressed with a formula 1 in the degree of integration of the {100} crystal faces in the rolling side after the last cold working, the degree of preforming was adjusted so that it might become 60 - 85%. In order to compare the etching punching nature of these alloy bands, well-known photo lithography technology was used, the resist mask which has much openings on the perfect circle whose diameter is 80 micrometers was formed in the front face of one side of an alloy band, and the etch factor when the amount of side etch which sprays a ferric chloride solution in the shape of a spray, and is shown in drawing 3 is set to 15 micrometers was investigated. Moreover, generating of the crack at the time of hot working was evaluated as hot-working nature. These results in an example and the example of comparison are collectively shown in Table 1.

[0017]

[Table 1]

[0018] The result of Table 1 shows that the etch factor is large 0.1 or more compared with that to which, as for the following [ 0.05wt% ], Mn content of sample No.11-13 exceeds [ Mn content of sample No.1-8 of this invention ] 0.05wt(s)%. Although sample No.9-10 have few Mn contents, since Mn content is less than 5 times of S content, the crack at the time of hot working has been produced. Furthermore, although C, Si, or S of sample No.16-18 is contained exceeding the amount of specification, since there is

almost no fall of an etch factor, by reducing Mn content shows that an etch factor can be improved sharply for the first time. although an etch factor will become large here if S content is made [ many ] -- aggravation of hot-working nature, and etching processing -- since the defect of shape of a hole is produced, it is unsuitable as a material for shadow masks Moreover, it can be processed even 0.15mm thickness, without producing the crack at the time of hot working because Mn content makes it 5 or more times of S content.

[0019]

[Effect of the Invention] As stated above, according to this invention, in the material for Fe-nickel system alloy shadow masks, it is limiting Mn and S to below a predetermined value, and specifying the relation between Mn content and S content, and limiting the content of C and Si, and/or the cross-section cleanliness of oxide system inclusion to below a predetermined value still more desirably, and made it possible to offer the material for shadow masks excellent in etching punching nature. Offer of the quality shadow mask material corresponding to highly minute-izing of a shadow mask is attained enough by this, and the industrial meaning is very large.

---

[Translation done.]